

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 127 210**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 09779**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 82 B 1/00 (2022.01), B 82 Y 10/00**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 17.09.21.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.03.23 Bulletin 23/12.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *Institut National des Sciences Appliquées de Rennes (EPSCP) — FR, Università degli studi di Firenze-UniFI Etablissement étranger — IT, Université de Rennes 1 (EPSCP) — FR, Centre National de la Recherche Scientifique (EPA) — FR et Ecole Nationale Supérieure de Chimie Etablissement public national d'enseignement — FR.*

⑦② Inventeur(s) : HOUARD Félix, Kevin BERNOT, MANINI Matteo et CUCINOTTA Giuseppe.

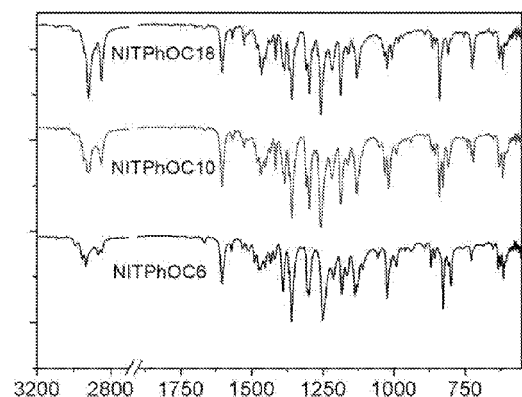
⑦③ Titulaire(s) : Institut National des Sciences Appliquées de Rennes (EPSCP), Università degli studi di Firenze-UniFI Etablissement étranger, Université de Rennes 1 (EPSCP), Centre National de la Recherche Scientifique (EPA), Ecole Nationale Supérieure de Chimie Etablissement public national d'enseignement.

⑦④ Mandataire(s) : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES.

⑫④ Gels de nanotubes supramoléculaires de chaines-aimants.

⑫⑤ Nanotube supramoléculaire comprenant au moins une chaîne-aimant comportant un polymère de coordination, ledit polymère de coordination comprenant au moins une chaîne macromoléculaire linéaire comportant des unités répétitives contenant au moins un métal, ledit métal étant coordonné par au moins un ligand comprenant au moins une chaîne carbonée linéaire, ladite chaîne carbonée linéaire comprenant plus de 5 carbones, de préférence la chaîne carbonée linéaire comprend 6 à 30 carbones.

Figure 1.



FR 3 127 210 - A1



## Description

### Titre de l'invention : Gels de nanotubes supramoléculaires de chaînes-aimants

[0001] La présente invention est du domaine des chaînes-aimants et concerne plus particulièrement des nanotubes supramoléculaires de chaînes-aimants, et leur préparation sous la forme de métallogels supramoléculaires, ainsi que l'utilisation de tels métallogels supramoléculaires pour le stockage d'informations.

#### Etat de la technique

[0002] La chimie supramoléculaire est une des branches de la chimie qui repose sur les interactions non-covalentes ou faibles entre atomes au sein d'une molécule ou entre molécules, au sein d'un ensemble moléculaire. Aussi, les gels supramoléculaires se définissent comme étant des gels dans lesquels leurs molécules constitutives interagissent entre elles par des liaisons non-covalentes. Les métallogels sont des matériaux appartenant à la catégorie des gels supramoléculaires comportant au moins un métal. La préparation d'un tel métallogel met en œuvre au moins un polymère de coordination contenant une partie organique (ligand) constituée d'une ou plusieurs chaîne(s) carbonée(s) ou cycle aromatique pouvant contenir des hétéroatomes (tels que O, N, S, F...) et un ou plusieurs ion(s) métallique(s) ; chaque ion métallique établissant une ou plusieurs liaison(s) de coordination avec les ligands [réf.1]. Les ions métalliques et les ligands peuvent conférer en outre des propriétés physico-chimiques au matériau, liées à leurs propriétés intrinsèques de luminescence, de conductivité électrique, de magnétisme, etc. [réf.2-5].

[0003] Par ailleurs, l'utilisation des éléments du bloc f de la classification périodique, en particulier les lanthanides, est connue pour la fabrication de gels supramoléculaires. Ces gels à base de lanthanides sont axés sur l'obtention de matériaux mous avec des caractéristiques luminescentes, grâce aux propriétés optiques caractéristiques de ces ions de la série 4f [réf. 6-15].

[0004] Cependant, les gels supramoléculaires précités, fabriqués à base de sels de lanthanides, ne présentent pas les propriétés magnétiques ou structurales idéales pour leur intégration dans des dispositifs de stockage d'informations.

[0005] L'utilisation de nanotubes supramoléculaires de chaînes-aimants (traduit de l'anglais : « Single Chain Magnets ») présentant une courbe d'hystérèse magnétique ouverte adaptée pour une application au stockage de l'information, est connue [réf. 16], mais ces nanotubes de l'état de la technique ne sont obtenus que sous forme cristalline rendant leur dépôt sur une surface difficile, voire impossible en l'état.

#### Description de l'invention

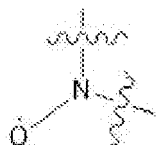
- [0006] La présente invention vise un matériau supramoléculaire avec des courbes d'hystérèses idéales pour le stockage de l'information et particulièrement facile à intégrer dans un dispositif de stockage de l'information.
- [0007] A cet effet, la présente invention concerne un nanotube supramoléculaire comprenant au moins une chaîne-aimant comportant un polymère de coordination, ledit polymère de coordination comprenant au moins une chaîne macromoléculaire linéaire comportant des unités répétitives contenant au moins un métal, le métal étant coordonné, c'est-à-dire lié au travers d'au moins une liaison de coordination par exemple de type ionique ou covalente, par au moins un ligand comprenant au moins une chaîne carbonée linéaire comprenant plus de 5 carbones, la chaîne carbonée linéaire comprenant de préférence 6 à 30 carbones, avantageusement ladite chaîne carbonée linéaire comprend 9 à 27 carbones, voire 12 à 24 carbones. Les inventeurs ont démontré de manière tout à fait inattendue que la présence de telles chaînes carbonées linéaires, du fait de leurs propriétés intrinsèques en tant que chaîne aliphatique, permettait d'obtenir des nanotubes bien conformés pour pouvoir préparer des gels, en particulier des métallogels, pouvant être déposés aisément sur un support solide. Les inventeurs ont réussi à préparer des matériaux supramoléculaires sous forme de gel, et ont démontré de manière tout à fait fortuite que contrairement aux cristaux, de tels matériaux supramoléculaires sous forme de gels, et en particulier les métallogels, rendent possible le dépôt du matériau supramoléculaire sur une surface solide en vue d'une fabrication d'un dispositif de stockage d'informations.
- [0008] Dans le cadre de la présente invention les termes « nanotube » et plus particulièrement « nanotube supramoléculaire » désignent un tube de diamètre de l'ordre du nanomètre formé par l'agencement hélicoïdal de polymères de coordination monodimensionnels interagissant entre eux par liaisons faibles.
- [0009] Dans le cadre de la présente invention le terme « chaîne-aimant » désigne un polymère de coordination monodimensionnel ayant des propriétés magnétiques confinées au sein dudit polymère de coordination. La chaîne-aimant adopte une relaxation magnétique gouvernée par la croissance d'une longueur de corrélation magnétique le long de la chaîne.
- [0010] Le terme « polymère de coordination », dans le cadre de l'invention qualifie une structure polymérique inorganique ou organométallique comprenant des centres métalliques reliés entre eux par des ligands organiques. Un polymère de coordination peut également être défini comme un composé de coordination qui présente la répétition d'unités de coordination, qualifiées d'unités répétitives, de type métal-ligand dans une, deux ou trois dimensions par des liaisons de coordination (définition de l'IUPAC).
- [0011] Le terme « métal » dans le cadre de la présente invention fait référence soit à un atome métallique non chargé lorsque l'élément chimique est à un degré d'oxydation

nul, soit à un ion métallique chargé négativement ou positivement lorsque l'élément chimique est à un degré d'oxydation non nul.

- [0012] Le métal intégré dans la chaîne macromoléculaire linéaire est de préférence un élément chimique sélectionné dans la famille des métaux de transition.
- [0013] Le terme « métal de transition » qualifie les éléments du bloc d de la classification périodique, et la famille des lanthanides et des actinides qui appartiennent aux éléments du bloc f de la classification périodique. Les inventeurs ont montré que ces éléments chimiques sont les meilleurs candidats pour la formation de nanotubes supramoléculaires selon l'invention.
- [0014] Grâce à de tels nanotubes supramoléculaires, la mise au point de matériaux et de procédés compatibles avec le dépôt de matériaux supramoléculaires sous forme de nanotubes sur un substrat solide est rendue possible. Il est montré que l'allongement de la longueur de la chaîne aliphatique du ligand organique permet de contrôler la formation du gel, et est donc en faveur de la formation d'un métallogel, en particulier en présence d'un solvant aliphatique à chaîne linéaire. Les chaînes carbonées, et plus particulièrement les chaînes carbonées linéaires, favorisent les interactions faibles inter-chaînes dans le matériau supramoléculaire au travers de liaisons de faible énergie, par exemple par la formation de liaisons mettant en œuvre des interactions de Van Der Waals. Les inventeurs ont démontré, de manière tout à fait inattendue, que la longueur des chaînes carbonées aliphatiques est un paramètre déterminant pour la formation du nanotube supramoléculaire. Des chaînes linéaires trop petites intégrant moins de 5 carbones ne permettent pas d'obtenir une configuration sous la forme de nanotube. À l'inverse des chaînes de plus de 15 atomes de carbone donnent accès aux nanotubes les mieux formés, et donnent accès à la fabrication des métallogels dont les caractéristiques physico-chimiques sont compatibles avec une utilisation en vue du stockage de données (stockage de l'information). Cependant, l'utilisation de chaînes de trop grande longueur n'est pas souhaitée, étant donné que la gêne stérique devient trop importante pour une association inter-chaînes compatible avec la configuration de type nanotube.
- [0015] Avantagusement, le métal de la chaîne macromoléculaire linéaire est sélectionné parmi au moins un des dix-sept éléments appartenant à la famille des terres rares, c'est-à-dire sélectionné parmi Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, de préférence le terbium Tb. Les terres rares, et en particulier le terbium, intégrés dans des chaînes-aimants ont des propriétés magnétiques avantageuses, avec une relaxation lente de l'aimantation.
- [0016] Avantagusement, le nanotube supramoléculaire selon l'invention comporte au moins 7 chaînes-aimants, de préférence le nanotube supramoléculaire comporte au moins 10 chaînes-aimants. Les inventeurs ont démontré de manière tout à fait fortuite,

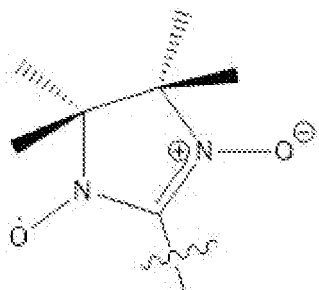
que le nombre de chaînes-aimants associées entre elles était un paramètre de tout premier ordre pour contrôler l'obtention d'une configuration d'un ensemble moléculaire sous forme de nanotubes.

- [0017] Avantageusement, au moins un ligand de la chaîne-aimant comprend un groupement radicalaire, un tel ligand radicalaire porte avantageusement le radical sur un hétéroatome d'azote, et est qualifié de ligand N-radicalaire, ou sur un hétéroatome d'oxygène et est qualifié de ligand O-radicalaire. De préférence, le ligand radicalaire est un ligand O-radicalaire de type nitroxyde, c'est-à-dire un ligand dont une partie du squelette est un nitroxyde noté NO, qui peut être représenté de la manière suivante :  
[Chem.1]



De tels ligands radicalaires de type nitroxyde peuvent être monodentate tel que le ligand TEMPO [réf. 26], bidentate tel que le ligand 2pyNO [réf. 27], ou tridentate tel que le 6pyNO [réf. 28].

- [0018] De préférence, le ligand radicalaire comprend le radical nitronyl-nitroxide dit NIT. Le radical nitronyl-nitroxide présente la formule chimique suivante :  
[Chem.2]



- [0019] Le ligand NIT coordonné, avec les métaux, et en particulier les lanthanides, permet d'obtenir des courbes de relaxation magnétiques présentant les caractéristiques attendues pour les applications recherchées dans le stockage de l'information [réf. 25]. Le NIT présente aussi l'avantage de pouvoir contrôler finement la conformation [réf. 17-19] des chaînes-aimants qui peuvent, de manière non limitative, s'assembler pour former des ensembles annulaires, des chaînes de plus grandes dimensions, des nanotubes supramoléculaires formant des hélices chirales [réf. 16], en les associant à des fonctions chimiques ad hoc.
- [0020] Avantageusement, le ligand du nanotube supramoléculaire selon l'invention comporte un groupe aromatique substitué par la chaîne carbonée linéaire et par un radical NIT, de préférence le groupe aromatique est un groupe phénoxy (PhO-). Les groupes aromatiques permettent d'engager des interactions non-covalentes de type em-

pilement pi («  $\pi$ -stacking », en anglais) et stabilisent les structures des chaînes-aimants grâce à l'empilement de plusieurs groupes dans une même chaîne.

- [0021] La présente invention concerne aussi un métallogel comportant un gel comprenant des nanotubes supramoléculaires tels que présentés précédemment dans le cadre de l'invention, dans lequel les nanotubes comportent des molécules d'un solvant organique aprotique apolaire, de préférence un solvant aliphatique linéaire, le solvant étant de préférence sélectionné parmi au moins le *n*-hexane, le *n*-heptane, le *n*-octane et le *n*-décane, de préférence le *n*-heptane. Le *n*-heptane est préféré, les inventeurs ayant montré fortuitement qu'il permet un processus de gélification identique, en particulier dans les mêmes conditions et mêmes concentrations, pour tous les métallogels qui ont été étudiés, indépendamment de la longueur de la chaîne carbonée des ligands coordonnés à l'ion métallique. L'interaction des chaînes carbonées linéaires avec les molécules de solvant apolaire induirait d'autant mieux la formation du nanotube supramoléculaire, c'est-à-dire que les interactions entre ces différents partenaires conduiraient plus facilement à la conformation spatiale sous forme de nanotubes.
- [0022] De préférence, le gel est obtenu à partir d'une solution comprenant les nanotubes supramoléculaires dissous dans le solvant aprotique apolaire éventuellement à l'aide d'un chauffage pour obtenir une dissolution totale ; puis la solution doit être refroidie jusqu'à atteindre une température comprise entre 0 et 5°C qui est maintenue pendant au moins une minute, avant de laisser revenir le mélange à température ambiante.
- [0023] La présente invention concerne aussi un matériau de stockage d'informations comprenant un substrat recouvert d'un métallogel tel que décrit précédemment dans le cadre de l'invention. Le substrat est de préférence un substrat de silicium, il peut cependant s'agir de tous types de matériaux amorphes ou cristallins, magnétiques ou non, conducteurs ou isolants. Un tel système de métallogel déposé sur un substrat permet de pouvoir atteindre les capacités de stockage d'informations considérablement supérieures à celles atteintes dans les technologies antérieures.
- [0024] La présente invention concerne également un procédé de fabrication du matériau de stockage d'informations tel que décrit précédemment dans le cadre de l'invention, comportant une étape de dépôt du métallogel sur le substrat par la technique de spin-coating. L'enduction centrifuge ou enduction par centrifugation ou dépôt à la tournette, plus connue sous son nom anglais de spin-coating, est une technique de formation d'une couche mince et uniforme, par dépôt d'une solution de la substance du film, sur la surface plane d'un substrat qui tourne à vitesse élevée.
- [0025] Le procédé de fabrication selon la présente invention comprend avantageusement les étapes suivantes :
- 1- dissoudre à chaud dans un solvant aprotique apolaire une poudre de chaînes-aimants préalablement obtenues par réaction entre un ligand organique et un sel mé-

tallique ;

2- déposer le mélange par spin-coating sur un substrat solide ;

3- refroidir le mélange à une température de 0 à 5°C ; et

4- laisser revenir le mélange à température ambiante.

[0026] La présente invention concerne aussi un dispositif de stockage d'informations comportant au moins l'un des éléments sélectionné parmi :

- au moins un nanotube supramoléculaire tel que décrit précédemment dans le cadre de l'invention ;

- au moins un métallogel tel que décrit précédemment dans le cadre de l'invention ;  
et

- au moins un matériau de stockage d'informations tel que décrit précédemment dans le cadre de l'invention .

[0027] La présente invention est également décrite dans la description détaillée qui va suivre, à l'aide de la partie expérimentale qui détaille certains modes de réalisation à l'aide d'exemples, uniquement donnés à titre illustratif et qui ne doivent pas être considérés comme limitatifs.

### **Partie Expérimentale**

[0028] Les solvants de qualité analytique (méthanol, chloroforme, dichlorométhane et n-heptane, etc.) et les aldéhydes (4-hexyl-, 4-décyl- et 4-octadécyloxybenzaldéhyde) sont disponibles dans le commerce et utilisés sans autre purification.

[0029] Analyses et protocoles expérimentaux

[0030] Les spectres FT-IR ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Frontier UATR™ de la société Perkin-Elmer® sur les gels, les solutions et les poudres (de 4000 à 550 cm<sup>-1</sup>, rés. 1 cm<sup>-1</sup>).

[0031] Les spectres d'absorption UV-Visible des solutions et des gels ont été enregistrés avec un spectrophotomètre de type Jasco®-V670 (de 800 à 350 nm, 400 nm.min<sup>-1</sup>, rés. 1 nm) dans une cuvette de type Hellma® 110-QS de trajet optique de 1 mm.

[0032] Les analyses élémentaires (CHNS) ont été réalisées avec un analyseur de la série FlashEA 1112 commercialisé par la société Thermo Fischer Scientific®.

[0033] Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été collectés avec un diffractomètre Panalytical® X'pert Pro™ équipé d'un détecteur X'Celerator® (45 kV, 40 mA pour CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ , mode  $\theta/\theta$ ). Les schémas simulés ont été calculés avec le programme Mercury du CCDC.

[0034] Les monocristaux frais ont été montés sur un diffractomètre Bruker® de la série D8 Venture™ équipé d'un détecteur CMOS PHOTON 100™. La collecte des données cristallines a été effectuée avec le rayonnement MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0,70713 \text{ \AA}$ ) à 150 K. Les structures cristallines ont été résolues à l'aide de SHELXT1 et affinées avec des méthodes de moindres carrés à matrice complète basées sur F2 (SHELXL)2 mettant en

œuvre le programme WINGX3. Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés avec des paramètres de déplacement atomique anisotrope, et les atomes H ont finalement été inclus dans leurs positions calculées et traités comme étant à cheval sur leur atome parent avec des paramètres thermiques contraints.

[0035] Les propriétés de gélification ont été évaluées en introduisant une quantité précise du composé ciblé et un volume de solvant nécessaire pour atteindre la concentration massique requise. Le flacon a été fermé et chauffé avec un pistolet thermique jusqu'à dissolution complète du composé et homogénéisation de la solution. La solution a été refroidie à 4°C pendant plusieurs minutes ou heures, en fonction de la dynamique de gélification du composé et de la concentration.

[0036] Les études magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID (acronyme anglais de 'Superconducting Quantum Interference Device') de la série MPMS commercialisé par la société Quantum Design® équipé d'une sonde RSO. La poudre broyée des précurseurs est pressée en pastilles pour éviter l'orientation des cristallites dans le champ. Les gels frais sont transférés dans des capsules de gélatine, et congelés à 100 K (le point de congélation du *n*-heptane étant de 182K) pour éviter toute dégradation supplémentaire. Les mesures de la poudre ont été corrigées des contributions diamagnétiques calculées avec les constantes de Pascal, et celles du gel en soustrayant les contributions diamagnétiques du tube, du téflon, de la graisse et du solvant mesurées dans les mêmes conditions. Les données ont été ajustées avec le logiciel MagSuite V.2.5™ [réf. 29].

[0037] Synthèse et propriétés de gélification

[0038] *Synthèses des ligands portant les radicaux nitronyl-nitroxyde (NIT) NITPhOC<sub>n</sub> (n = 6, 10, 18)*

Les ligands NITPhOC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> décrit dans le cadre de la présente description seront désignés dans la suite de la description sans préciser le nombre d'atomes d'hydrogènes de la chaîne carbonée linéaire, mais en précisant uniquement le nombre n d'atomes de carbones: NITPhOC<sub>n</sub>.

NITPhOC<sub>6</sub> : 486 µL (2,5 mmol, 1 eq.) de 4-(hexyloxy)benzaldéhyde (CAS : 5736-94-7) sont ajoutés à 741 mg (5 mmol, 2 eq.) de 2,3 bis(hydroxyamino) 2,3 diméthylbutane dans du méthanol (50 mL), et agités à température ambiante pendant 1 jour. La solution est séchée et le solide cireux blanc laiteux restant est dissous dans 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, mélangé avec une solution aqueuse (100 mL) de NaIO<sub>4</sub> (641.6 mg, 3 mmol, 1.5 eq.). Le mélange devient immédiatement bleu foncé, la phase organique est lavée plusieurs fois avec de l'eau (5 x 100 mL) et séparée. La solution résultante est concentrée et purifiée par chromatographie flash sur colonne de gel de silice (40-60 µm, 60 Å) éluée avec une solution mixte éther/*n*-pentane 3/1. Une fraction bleu foncé est recueillie et concentrée sous pression réduite, pour obtenir 149,1 mg (0,448 mmol)



d'un solide cristallin bleu.

- [0039] Le même protocole expérimental a été rigoureusement reproduit pour la synthèse du NITPhOC<sub>10</sub> (à partir de 4-(décyloxy)benzaldéhyde - CAS : 24083-16-7) et du NITPhOC<sub>18</sub> (à partir de 4-(octadécyloxy)benzaldéhyde - CAS : 4105-95-7), conduisant à des poudres cristallines d'un bleu profond et des signatures FT-IR similaires à celle obtenue pour NITPhOC<sub>6</sub> [réf. 16]: voir la [Fig.1], montrant un spectrogramme avec le pourcentage de transmission en ordonnée et la longueur d'onde en abscisse en cm<sup>-1</sup>. Des monocristaux adaptés à la diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion en couche lente de 7 mL de n-heptane sur une couche de 0,05 mmol de radical dans 10 mL de dichlorométhane (DCM), conservée à 4°C pendant quelques jours.
- [0040] NITPhOC<sub>10</sub> soit  
(2-(4'-(décyloxy)phényl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazolin-1-oxyl-3-oxyde) ; Rendement : 36 %. Analyse élémentaire (%) calcinée pour C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : C 70,91 ; H 9,57 ; N 7,19. Trouvé : C 71.37 ; H 9.59 ; N 7.29.
- [0041] NITPhOC<sub>18</sub> soit  
(2-(4'-(octadécyloxy)phényl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazolin-1-oxyl-3-oxyde) ; Rendement : 25 %. Analyse élémentaire (%) calcinée pour C<sub>31</sub>H<sub>53</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : C 74,20 ; H 10,65 ; N 5,58. Trouvé : C 74,55 ; H 10,51 ; N 5,54.
- [0042] Les données cristallographiques sont reportées dans le tableau 1 :

[Tableaux1]

Nom	NITPhOC <sub>10</sub>	NITPhOC <sub>18</sub>
<i>M</i> (g.mol <sup>-1</sup> )	389.54	501.75
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c (N°14)	P2 <sub>1</sub> /n (N°14)
<i>a</i> (Å)	8.4606(8)	7.4068(13)
<i>b</i> (Å)	31.157(3)	44.744(8)
<i>c</i> (Å)	9.0987(9)	8.8243(17)
( <i>alpha</i> ) $\alpha$ [°]	90	90
( <i>béta</i> ) $\beta$ [°]	111.456(4)	94.435(7)
( <i>gamma</i> ) $\gamma$ [°]	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2232.3(4)	2915.7(9)
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> (K)	150	150
gamme $2\theta$	2.492 - 27.513	2.359 - 27.216
Réflexions collectées	5088	9894
Réflexions indé- pendantes	5088	6097
Réflexions observées	4200	3869
Nombres de paramètres	253	325
$R_{Ia}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] / $wR_2^b$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	7.75 / 20.69	17.88 / 46.94
Facteurs d'accord de l'ajustement	0.880	1.769
Référence CCDC	-	-

[Math 1] formule de *a* :

$$\sum (|F_0| - |F_c|) / \sum |F_0|$$

[Math 2] formule de *b* :

$$\sqrt{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(|F_0|^2)^2}$$

[0043] La [Fig.2] donne les représentations structurales obtenues après étude par diffraction des rayons X des trois ligands comprenant le radical nitronyl-nitroxyde (NIT) qui est représenté précédemment dans la description sur le schéma [chem 2]: NITPhOC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

(en haut), NITPhOC<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (au milieu) et NITPhOC<sub>18</sub>H<sub>37</sub> (en bas, ellipsoïdes thermiques avec une probabilité de 50 %). Comme précisé précédemment, ces ligands sont désignés sans préciser le nombre d'atomes d'hydrogènes de la chaîne carbonée linéaire, mais en précisant uniquement le nombre n d'atomes de carbones: NITPhOC<sub>n</sub>.

[0044] *Synthèse de xérogels/précurseurs de TbC<sub>n</sub> (n = 6, 10, 18)*

Dans le cadre de la présente invention les composés désignés par la formule [Tb(hfac)<sub>3</sub>(NITPhOC<sub>n</sub>)]<sub>m</sub> (n = 6, 10, 18) sont obtenus par réaction équimolaire entre [Tb(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O] (hfac<sup>-</sup> = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate) et de NITPhOC<sub>n</sub>. Dans le cadre de la présente invention les trois polymères de coordinations obtenus [Tb(hfac)<sub>3</sub>(NITPhOC<sub>n</sub>)]<sub>m</sub> (n = 6, 10, 18) seront également désignés de manière plus contractée, en n'indiquant que l'atome métallique et le nombre de carbones de la chaîne linéaire des sous-unités élémentaires du polymère de coordination : TbC<sub>n</sub> (n = 6, 10, 18). L'indice m étant le nombre d'unités élémentaires dans le polymère de coordination, ayant une valeur considérée comme infinie.

[0045] 0.05 mmol (1 éq.) de [Tb(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O] sont dissous dans 40 mL de n-heptane sec en ébullition. La solution est concentrée jusqu'à ce que le volume atteigne 10 mL, puis refroidie à 75°C. 0,05 mmol (1 éq.) de NITPhOC<sub>n</sub> (n = 6, 10, 18) sont dissous dans 3 mL de CHCl<sub>3</sub> et lentement ajouté sous agitation à la solution de n-heptane, et le mélange est laissé revenir à température ambiante puis évaporé sous pression réduite à température ambiante, donnant une poudre vert foncé pour le TbC<sub>6</sub> et le TbC<sub>10</sub>, et un solide vert foncé élastique pour le TbC<sub>18</sub>.

[0046] *Dépôt sur surface solide : un substrat de silice*

La mise en forme de films minces de gels a été réalisée sur des substrats en silice nettoyés par sonication dans une solution d'éthanol 99.9% (Si/Cz <100>, dopé n, 2-5 Ω.cm, Virginia Semiconductors™). Les gels de TbC<sub>6</sub>, TbC<sub>10</sub> et TbC<sub>18</sub> ont été formés en dissolvant dans le n-heptane une poudre formée dans les conditions détaillées ci-dessus à une concentration de 2 mg/mL.

[0047] Le flacon a été fermé et chauffé avec un pistolet thermique jusqu'à dissolution complète du composé et homogénéisation de la solution. 10 µL de cette solution homogénéisée ont été déposés et ont subi un traitement par spin-coating à 2000 rpm pendant 60 s. Les échantillons frais ont ensuite été placés au réfrigérateur à 4°C pendant 2 min afin de permettre la gélification sur le substrat, puis séchés sous un flux de N<sub>2</sub> sec. Le film obtenu est ensuite stable à température ambiante.

[0048] Les études de microscopie à force atomique (Atomic force microscope, 'AFM') ont été réalisées sur des films minces de gels sur substrats frais et montés sur le support de l'échantillon AFM. Les échantillons ont été mesurés en mode semi-contact pour éviter la détérioration du film souple, avec un SPM Solver P47 Pro (NT-MDT Spectrum Instrument™) et des pointes en silicium HQ:NSC36/A1 BS (cantilever B, 130 kHz, 2

N.m-1, MikroMasch™). Les résultats et l'imagerie ont été traités avec le logiciel Gwyddion v2.56 [réf. 30].

[0049] *Analyse par spectrométrie Infrarouge*

[0050] La [Fig.3] montre les signatures FT-IR obtenues pour les trois xérogels de  $TbC_n$  ( $n = 6, 10, 18$ ) : le spectrogramme doit se lire avec le pourcentage de transmission en ordonnée et la longueur d'onde en abscisse en  $cm^{-1}$ .

[0051] *Analyse par spectrométrie UV-visible*

[0052] La [Fig.4] et la [Fig.5] montrent les spectres UV-visible dans le *n*-heptane, pour une concentration massique de  $10\text{ mg.mL}^{-1}$  (absorbance normalisée en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  en nm) des solutions chauffées à  $70\text{ }^\circ\text{C}$  ([Fig.4]) et des gels à  $4\text{ }^\circ\text{C}$  ([Fig.5]) des trois complexes  $TbC_n$  ( $n = 6, 10, 18$ ).

[0053] Un changement de couleur significatif est associé à la transition sol-gel thermoréversible, d'une solution bleu profond à un gel cyan translucide. Cette transition est confirmée par les mesures d'absorption UV-Visible et est caractérisée par un déplacement de 10-20 nm vers des longueurs d'onde plus élevées de la bande d'absorption principale, de 633-634 nm pour les solutions à 643-650 nm pour les gels.

[0054] *Analyse par RPE*

[0055] La [Fig.6], la [Fig.7] et la [Fig.8] montrent les spectrogrammes RPE enregistrés sur un spectromètre en bande X Elexsys® E500 X-band CW (résonance magnétique électronique, les spectres représentent l'intensité normalisée en ordonnée en fonction du facteur de Landé  $g$  (sans dimension) en abscisse).

[0056] Le tableau 2 rapporte les valeurs de champs  $g_e$  et les valeurs des couplages hyperfins  $a_n$  pour les trois complexes de terbium :

[Tableaux2]

	NITC <sub>n</sub> (10 mg.mL <sup>-1</sup> , CHCl <sub>3</sub> )		TbC <sub>n</sub> (10 mg.mL <sup>-1</sup> , CHCl <sub>3</sub> )		TbC <sub>n</sub> (10 mg.mL <sup>-1</sup> , <i>n</i> -heptane)	
n	$g_e$	$a_n$ (mT)	$g_e$	$a_n$ (mT)	$g_e$	$a_n$ (mT)
6	2.0071	0.76	2.0070	0.77	2.0072	0.75
10	2.0071	0.76	2.0071	0.77	2.0072	0.75
18	2.0071	0.76	2.0071	0.77	2.0073	0.76

[0057] Sur la [Fig.9] pour le complexe de  $TbC_{10}$ , les spectrogrammes UV (absorbance normalisée en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  en nm) et RPE (intensité normalisée en ordonnée en fonction du facteur de Landé  $g$  (sans dimension) en abscisse) sont montrés à la fois pour la solution à  $70\text{ }^\circ\text{C}$  et le gel à  $4\text{ }^\circ\text{C}$  sur les mêmes spectres en UV (à gauche).

[0058] Les radicaux nitroxydes étant fortement sensibles à la RPE, ils sont utilisés comme

marqueurs de spin pour suivre la dynamique d'assemblage et de gélification d'organogels modifiés [réf. 20-24].

[0059] Les signaux RPE en bande X des solutions et des gels de  $TbC_n$  ont été enregistrés à température ambiante, présentant des spectres à cinq raies (dus au couplage hyperfin entre les deux atomes d'azote équivalents). Les valeurs de facteur  $g_e$  et de  $a_n$  (voir figures et tableau 3) sont conformes à celles trouvées dans la littérature pour les radicaux NIT non couplés/libres. Cependant, la forte diminution de l'intensité relative de pic à pic entre les spectres de la solution  $CHCl_3$  et du gel indique une forte perte de la contribution/mobilité des radicaux libres en raison de la formation d'un réseau coordiné. On peut noter qu'une faible contribution de NIT non coordonnés (dits libres) a été mesurée dans les gels, ce qui témoigne de la bonne homogénéité des gels et de la bonne qualité de la coordination entre les ions métalliques et les NIT.

[0060] *Gélification*

Les propriétés de gélification ont été évaluées vis-à-vis de divers solvants habituels et résumées dans le tableau 3 ci-dessous, qui donne la concentration minimale de gélification (MCG, en  $mg.mL^{-1}$ ) de  $TbC_6$ ,  $TbC_{10}$  et  $TbC_{18}$  (S = solution, I = insoluble).

[Tableaux3]

Solvant	$TbC_6$	$TbC_{10}$	$TbC_{18}$
<i>n</i> -hexane	10	10	10
<i>n</i> -heptane	8	7	8
<i>n</i> -octane	8	6	8
<i>n</i> -décane	10	4	5
Cyclohexane	S	S	S
Xylènes	S	S	S
Toluène	S	S	S
Ether	S	S	S
Chloroforme, DCM	S	S	S
Acétone	S	S	S
Acétonitrile	S	S	S
Méthanol, Ethanol	S	S	S
Eau	I	I	I

[0061] Seuls les solvants aliphatiques linéaires ont permis une gélification efficace des

composés, la meilleure capacité de gélification pour la série TbC<sub>6</sub>, TbC<sub>10</sub>, TbC<sub>18</sub> étant attribuée au *n*-heptane. Parmi les solvants listés dans le tableau 3, à l'exception du *n*-heptane, les solvants entrent en compétition avec la formation de liaisons de coordination par une solubilisation et/ou une solvation excessive des blocs de construction et empêchent probablement la formation d'un motif d'empilement  $\pi$  entre le hfac aromatique et les fragments phényles du NIT. Une étape de trempe à basse température en plaçant le mélange contenant les chaînes-aimants de TbC<sub>n</sub> au réfrigérateur (4°C et pression atmosphérique ici) est une condition nécessaire pour la formation des nanotubes supramoléculaires depuis la solution et donc l'obtention des gels. La capacité de gélification des radicaux NIT seuls a été testée de la même manière mais ils n'ont pas pu donner de gels, ce qui souligne l'importance du complexe pontant Tb(hfac)<sub>3</sub> dans le processus d'autoassemblage en tant que " nœud de liaison " entre les organogélificateurs pendant le processus d'auto-agrégation.

[0062] *Propriétés Magnétiques - Statiques*

[0063] Les propriétés magnétiques statiques (DC) ont été mesurées sur des gels frais congelés sous champ statique ( $H_{DC} = 1000$  Oe). La dépendance en température du produit  $\chi_M T$  montre un comportement similaire entre les gels TbC<sub>6</sub>, TbC<sub>10</sub> et TbC<sub>18</sub>, avec des valeurs de  $\chi_M T(150K)$  de respectivement 12.28, 11.85 et 12.52 emu.K.mol<sup>-1</sup> (emu, unités électromagnétiques). Ces valeurs sont proches des valeurs théoriques de  $\chi_M T$  de 12.195 emu.K.mol<sup>-1</sup> pour un ion Tb(III) libre ( $J = 6$ ,  $gJ = 3/2$ ) et un radical non couplé ( $S = 1/2$ ,  $gS = 2$ ). En diminuant la température, ces valeurs restent constantes puis augmentent exponentiellement en dessous de 100K, atteignant des maxima de 20.18 emu.K.mol<sup>-1</sup> à 5.5K (TbC<sub>6</sub>), 23.03 et 21.73 emu.K.mol<sup>-1</sup> à 4.5K (pour TbC<sub>10</sub> et TbC<sub>18</sub> respectivement), suivis d'une forte diminution due aux effets de saturation. Cette divergence exponentielle à faible T est la signature de la croissance d'une longueur de corrélation le long des chaînes-aimants (en anglais : single chain magnets : SCMs), telle que  $\chi_M T = C_{eff} \cdot \exp(\Delta\xi/k_B T)$  avec  $C_{eff}$  la constante de Curie effective,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $\Delta\xi$  l'énergie de corrélation. En outre, la dépendance de l'aimantation par rapport au champ présente une augmentation abrupte commençant aux champs les plus faibles et atteignant rapidement des valeurs  $M_{sat}$  de saturation de 5,2, 5,26 et 5,1  $\mu_B$  (pour TbC<sub>6</sub>, TbC<sub>10</sub> et TbC<sub>18</sub> respectivement), légèrement inférieures à la valeur théorique de 5,5  $\mu_B$ , et tenant compte des interactions ferri-ferromagnétiques entre les ions Tb(III). Les mesures d'hystérèses à basse température (0.5K) montrent la présence d'hystérèse magnétique pour les gels de TbC<sub>6</sub>, TbC<sub>10</sub> et TbC<sub>18</sub> et des champs coercitifs  $H_c$  de 3350, 2650 et 1570 Oe respectivement. Les mesures obtenues sont reportées sur la [Fig.10] : (à droite) en ordonnée l'aimantation  $M$  en  $\mu_B$  (magnéton de Bohr, avec  $1 N_A \cdot \mu_B = 5\,585 \text{ cm}^3 \cdot \text{Oe} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro) en fonction de l'intensité du champ magnétique  $H$  en kiloOersted (kOe)

reporté en abscisse,

(à gauche) en ordonnée la dépendance en température du produit de la susceptibilité molaire et de la température  $\chi_M T$  en emu.K.mol<sup>-1</sup> en fonction de la température en kelvin (K) reporté en abscisse ;

et sur la [Fig.11] : en ordonnée l'aimantation normalisée  $M$  en  $\mu_B$  en fonction de l'intensité du champ magnétique  $H$  en kiloOersted (kOe) reporté en abscisse.

[0064] *Propriétés Magnétiques - Dynamiques*

[0065] Le comportement de relaxation magnétique des gels a été sondé par des mesures de susceptibilité AC avec un faible champ magnétique ( $H_{AC} = 3$  Oe) oscillant entre  $\nu = 0.01$  et 1000 Hz, et en l'absence de champ  $H_{DC}$  externe statique. Les susceptibilités en phase ( $\chi_M'$ ) et hors phase ( $\chi_M''$ ) présentent une dépendance en fréquence bruyante mais non ambiguë en dessous de 6K. Les mesures obtenues sont reportées sur la [Fig.12] (avec en abscisse de la [Fig.12] la fréquence  $\nu$  en Hz ; et en ordonnée les susceptibilités hors phase  $\chi_M''$  en emu.mol<sup>-1</sup>)

[0066] Les temps de relaxation caractéristiques  $\tau$  ont été déduits à l'aide d'un modèle de Debye généralisé et ajustés via une loi d'Arrhenius  $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta_{eff}/k_B T)$ ,  $\Delta_{eff}$  étant la barrière énergétique effective.

### Références

[0067] Le tableau suivant liste les références citées précédemment dans le texte :

[Tableaux4]

1	F. Fages, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2006</b> , <i>45</i> , 1680–1682
2	A. Y.-Y. Tam, V. W.-W. Yam, <i>Chem. Soc. Rev.</i> <b>2013</b> , <i>42</i> , 1540
3	H. Wu, J. Zheng, A. Kjøniksen, W. Wang, Y. Zhang, J. Ma, <i>Adv. Mater.</i> <b>2019</b> , <i>31</i> , 1806204
4	C. D. Jones, J. W. Steed, <i>Chem. Soc. Rev.</i> <b>2016</b> , <i>45</i> , 6546–6596
5	M.-O. M. Piepenbrock, G. O. Lloyd, N. Clarke, J. W. Steed, <i>Chem. Rev.</i> <b>2010</b> , <i>110</i> , 1960–2004
6	S. Bhowmik, S. Banerjee, U. Maitra, <i>Chem. Commun.</i> <b>2010</b> , <i>46</i> , 8642
7	P. Chen, Q. Li, S. Grindy, N. Holten-Andersen, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2015</b> , <i>137</i> , 11590–11593
8	H. Kim, J. Young Chang, <i>RSC Adv.</i> <b>2013</b> , <i>3</i> , 1774–1780
9	J. Y. R. Silva, L. L. da Luz, F. G. M. Mauricio, I. B. Vasconcelos Alves, J. N. de S. Ferro, E. Barreto, I. T. Weber, W. M. de Azevedo, S. A. Júnior, <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> <b>2017</b> , <i>9</i> , 16458–16465
10	M. Martínez-Calvo, O. Kotova, M. E. Möbius, A. P. Bell, T. McCabe, J. J. Boland, T. Gunnlaugsson, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2015</b> , <i>137</i> , 1983–1992
11	M. X. Wang, C. H. Yang, Z. Q. Liu, J. Zhou, F. Xu, Z. Suo, J. H. Yang, Y. M. Chen, <i>Macromol. Rapid Commun.</i> <b>2015</b> , <i>36</i> , 465–471
12	M. Häring, D. D. Díaz, <i>Chem. Commun.</i> <b>2016</b> , <i>52</i> , 13068–13081
13	C. Kim, K. Y. Kim, J. H. Lee, J. Ahn, K. Sakurai, S. S. Lee, J. H. Jung, <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> <b>2017</b> , <i>9</i> , 3799–3807
14	T. Singha Mahapatra, H. Singh, A. Maity, A. Dey, S. K. Pramanik, E. Suresh, A. Das, <i>J. Mater. Chem. C</i> <b>2018</b> , <i>6</i> , 9756–9766
15	F. Chen, Y.-M. Wang, W. Guo, X.-B. Yin, <i>Chem. Sci.</i> <b>2019</b> , <i>10</i> , 1644–1650
16	F. Houard, Q. Evrard, G. Calvez, Y. Suffren, C. Daignebonne, O. Guillou, F. Gendron, B. Le Guennic, T. Guizouarn, V. Dorcet, M. Mannini, K. Bernot, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2020</b> , <i>59</i> , 780–784



17	A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, C. Zanchini, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>1988</b> , <i>110</i> , 2795–2799
18	A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioi, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2001</b> , <i>40</i> , 1760–1763
19	X. Meng, W. Shi, P. Cheng, <i>Coordination Chemistry Reviews</i> <b>2019</b> , <i>378</i> , 134–150
20	P. Terech, R. Ramasseul, F. Volino, <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> <b>1983</b> , <i>91</i> , 280–282
21	P. Terech, <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> <b>1985</b> , <i>107</i> , 244–255
22	M. Kveder, M. Andreis, J. Makarević, M. Jokić, B. Rakvin, <i>Chemical Physics Letters</i> <b>2006</b> , <i>420</i> , 443–447
23	M. Mannini, S. Cicchi, D. Berti, A. Caneschi, A. Brandi, L. Lascialfari, L. Sorace, <i>ChemPlusChem</i> <b>2013</b> , <i>78</i> , 149–156
24	Y. Takemoto, T. Yamamoto, N. Ikuma, Y. Uchida, K. Suzuki, S. Shimono, H. Takahashi, N. Sato, Y. Oba, R. Inoue, M. Sugiyama, H. Tsue, T. Kato, J. Yamauchi, R. Tamura, <i>Soft Matter</i> <b>2015</b> , <i>11</i> , 5563–5570
25	P. Hu, Z. Sun, X. Wang, L. Li, D. Liao, D. Luneau, <i>New J. Chem.</i> , 2014, <b>38</b> , 4716-4721
26	Murakami, R., Nakamura, T., and Ishida, T., <i>Dalton Trans.</i> <b>2014</b> , <i>43</i> , 5893
27	Murakami, R., Ishida, T., Yoshii, S., and Nojiri, H., <i>Dalton Trans.</i> <b>2013</b> , <i>42</i> , 13968
28	Kanetomo, T. and Ishida, T., <i>Inorg. Chem.</i> <b>2014</b> , <i>53</i> , 10794
29	Mathieu, R. <i>MagSuite_V2.5</i> ; Zenodo, 2021. <a href="https://doi.org/10.5281/ZENODO.4030310">https://doi.org/10.5281/ZENODO.4030310</a> .
30	Nečas, D.; Klapetek, P. Gwyddion: An Open-Source Software for SPM Data Analysis. <i>Open Phys.</i> <b>2012</b> , <i>10</i> (1), 181–188. <a href="https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2">https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2</a>

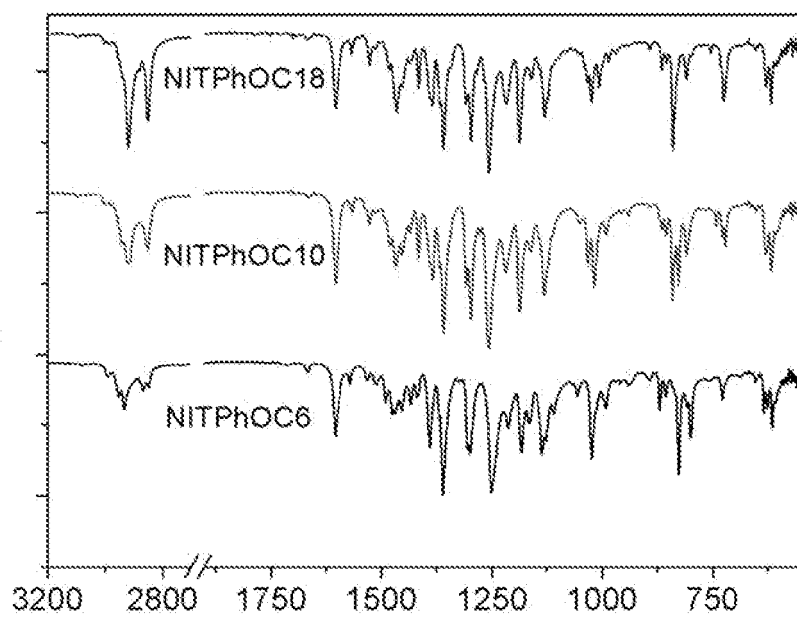
## Revendications

- [Revendication 1] Nanotube supramoléculaire comprenant au moins une chaîne-aimant comportant un polymère de coordination, ledit polymère de coordination comprenant au moins une chaîne macromoléculaire linéaire comportant des unités répétitives contenant au moins un métal, ledit métal étant coordonné par au moins un ligand comprenant au moins une chaîne carbonée linéaire, ladite chaîne carbonée linéaire comprenant plus de 5 carbones, de préférence la chaîne carbonée linéaire comprend 6 à 30 carbones.
- [Revendication 2] Nanotube supramoléculaire selon la revendication 1, dans lequel la chaîne carbonée linéaire comprend 9 à 27 carbones, de préférence 12 à 24 carbones.
- [Revendication 3] Nanotube supramoléculaire selon l'une des revendication 1 ou 2, dans lequel le métal de la chaîne macromoléculaire linéaire est un élément chimique sélectionné dans la famille des métaux de transition.
- [Revendication 4] Nanotube supramoléculaire selon l'une des revendication 1 à 3, dans lequel le métal de la chaîne macromoléculaire linéaire est sélectionné parmi au moins un des dix-sept éléments appartenant à la famille des terres rares, c'est-à-dire sélectionné parmi Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, de préférence le terbium Tb.
- [Revendication 5] Nanotube supramoléculaire selon l'une des revendication 1 à 4, dans lequel le nanotube supramoléculaire comprend au moins 7 chaînes-aimants, de préférence le nanotube supramoléculaire comprend au moins 10 chaînes-aimants.
- [Revendication 6] Nanotube supramoléculaire selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel au moins un ligand de la chaîne-aimant comprend un groupement radicalaire, de préférence le ligand de la chaîne-aimant est un ligand radicalaire sélectionné parmi un ligand N-radicalaire et un ligand O-radicalaire.
- [Revendication 7] Nanotube supramoléculaire selon la revendication 6, dans lequel le ligand radicalaire comprend le radical nitronyl-nitroxide dit NIT.
- [Revendication 8] Nanotube supramoléculaire selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le ligand comporte un groupe aromatique substituée par la chaîne carbonée linéaire et par un radical NIT, de préférence le groupe aromatique est un groupe phénoxy (PhO-).
- [Revendication 9] Métallogel comportant un gel comprenant des nanotubes supramolé-

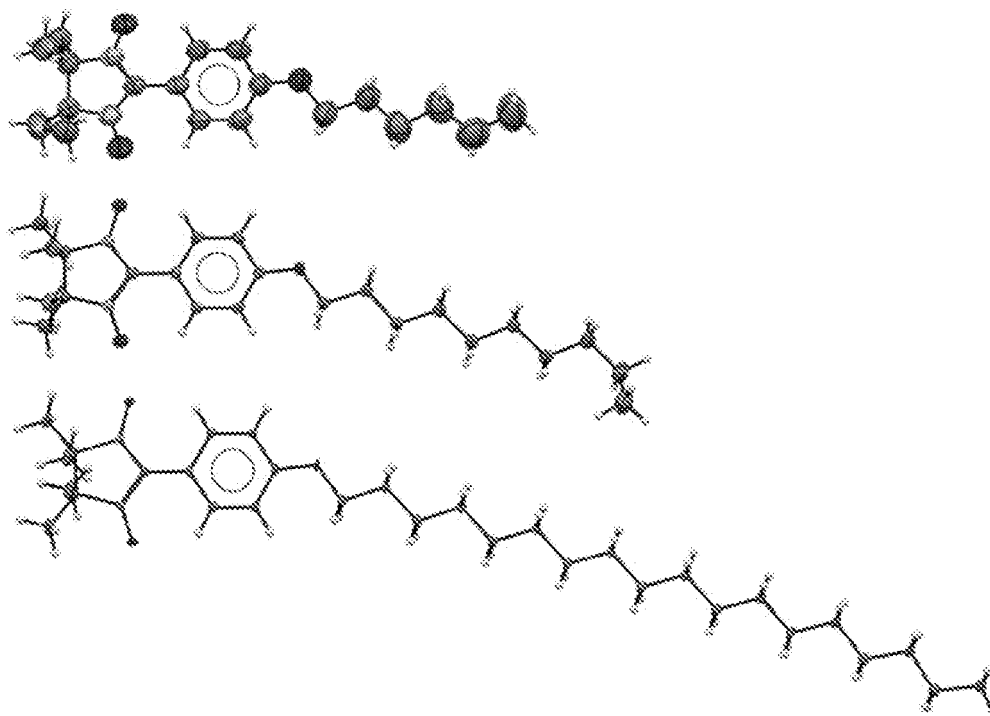
culaires selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel les nanotubes comportent des molécules d'un solvant organique aprotique apolaire, de préférence un solvant aliphatique linéaire, le solvant étant de préférence sélectionné parmi au moins le *n*-hexane, le *n*-heptane, le *n*-octane et le *n*-décane, de préférence le *n*-heptane.

- [Revendication 10] Métallogel selon la revendication 9, dans lequel le gel est obtenu à partir d'une solution comprenant les nanotubes supramoléculaires dissous dans le solvant aprotique apolaire et refroidit jusqu'à atteindre une température comprise entre 0 et 5 °C en maintenant cette température pendant au moins une minute.
- [Revendication 11] Matériau de stockage d'informations comprenant un substrat recouvert d'un métallogel selon l'une des revendications 9 ou 10.
- [Revendication 12] Procédé de fabrication du matériau de stockage d'informations selon la revendication 11, comportant une étape de dépôt du métallogel sur le substrat par la technique de spin-coating.
- [Revendication 13] Procédé de fabrication selon la revendication 12, comprenant les étapes suivantes :
- 1- dissoudre à chaud dans un solvant aprotique apolaire une poudre de chaînes-aimants préalablement obtenues par réaction entre un ligand organique et un sel métallique ;
  - 2- déposer le mélange par spin-coating sur un substrat solide ;
  - 3- refroidir le mélange à une température de 0 à 5°C ; et
  - 4- laisser revenir le mélange à température ambiante.
- [Revendication 14] Dispositif de stockage d'informations comportant au moins un nanotube supramoléculaire selon l'une des revendication 1 à 8.

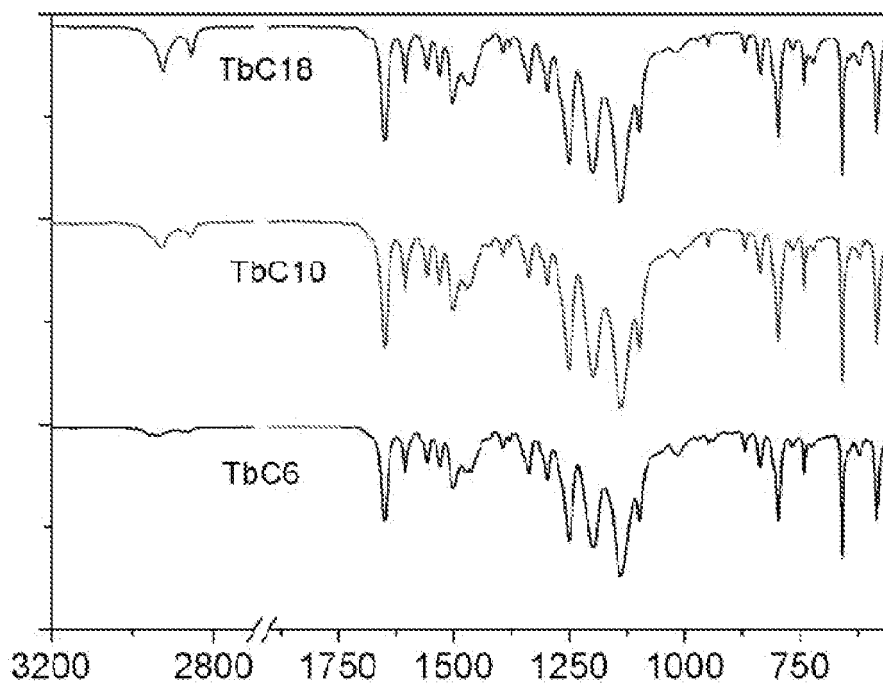
[Fig. 1]



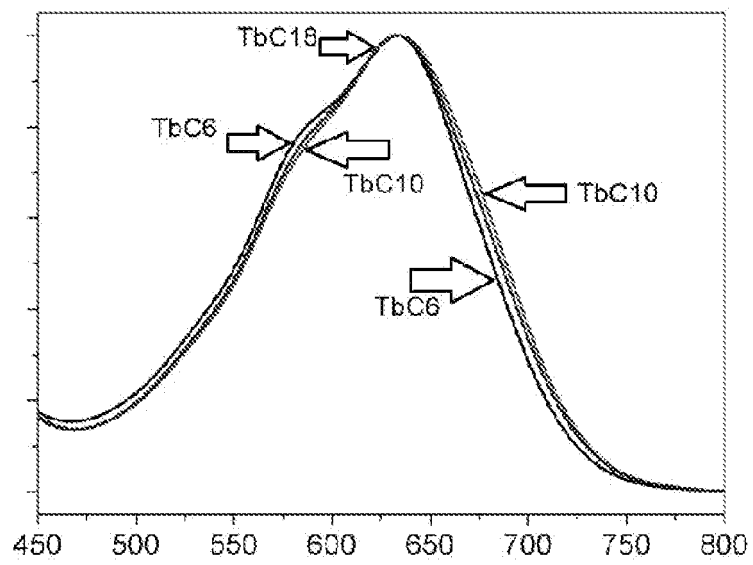
[Fig. 2]



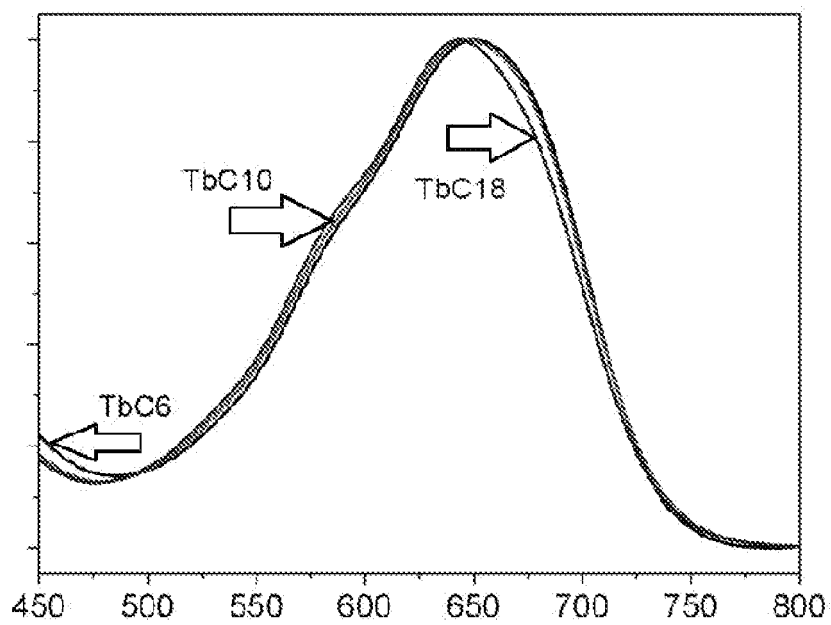
[Fig. 3]



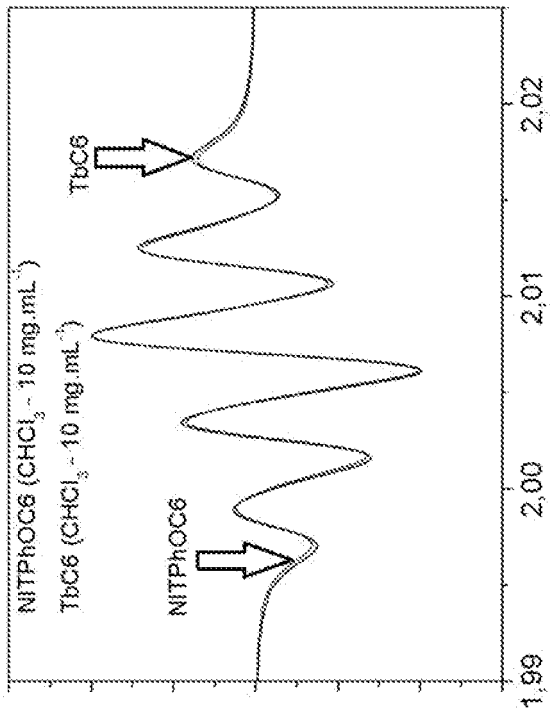
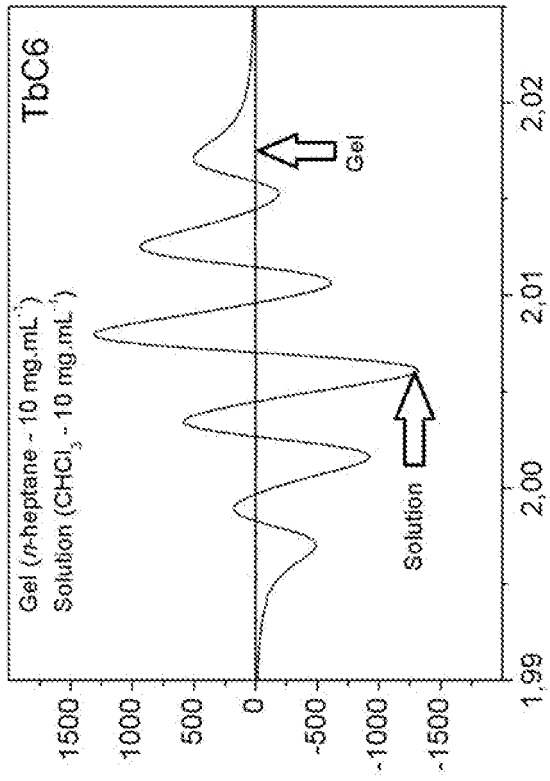
[Fig. 4]



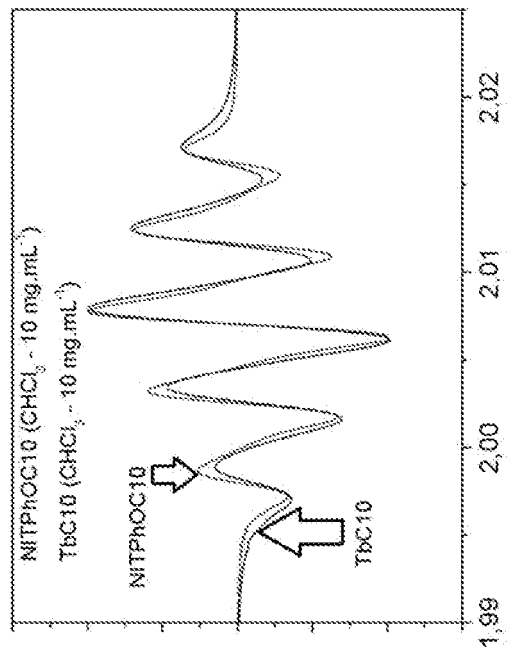
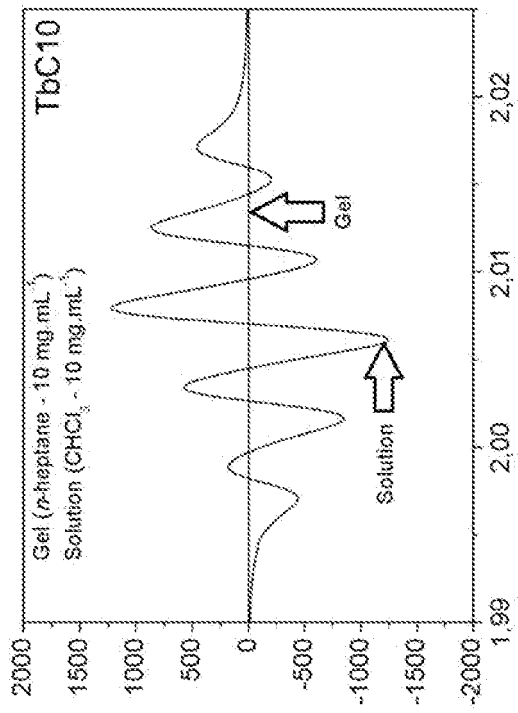
[Fig. 5]



[Fig. 6]

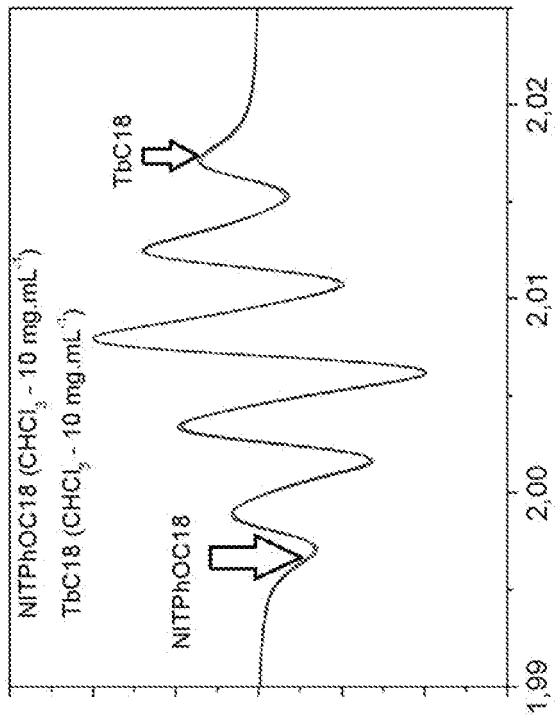
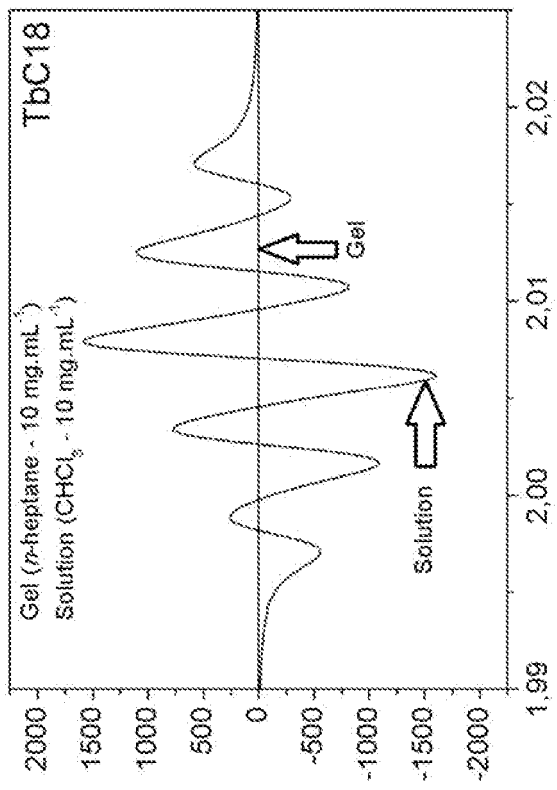


[Fig. 7]

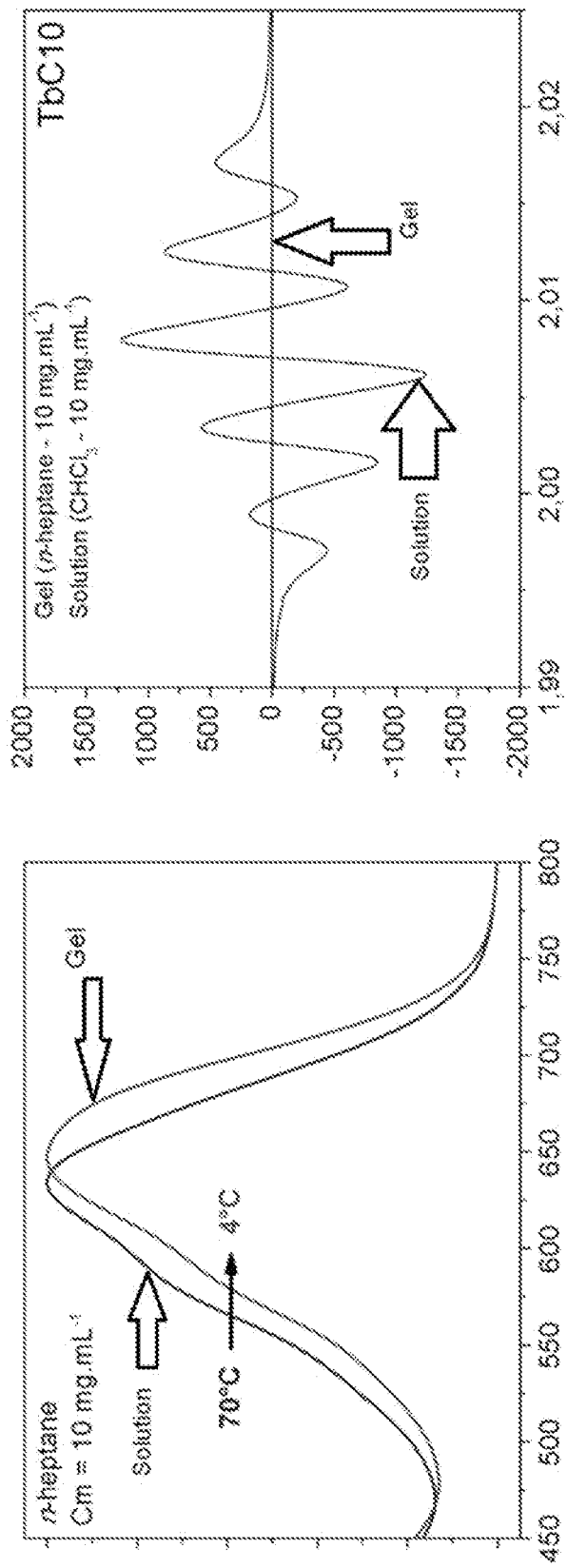




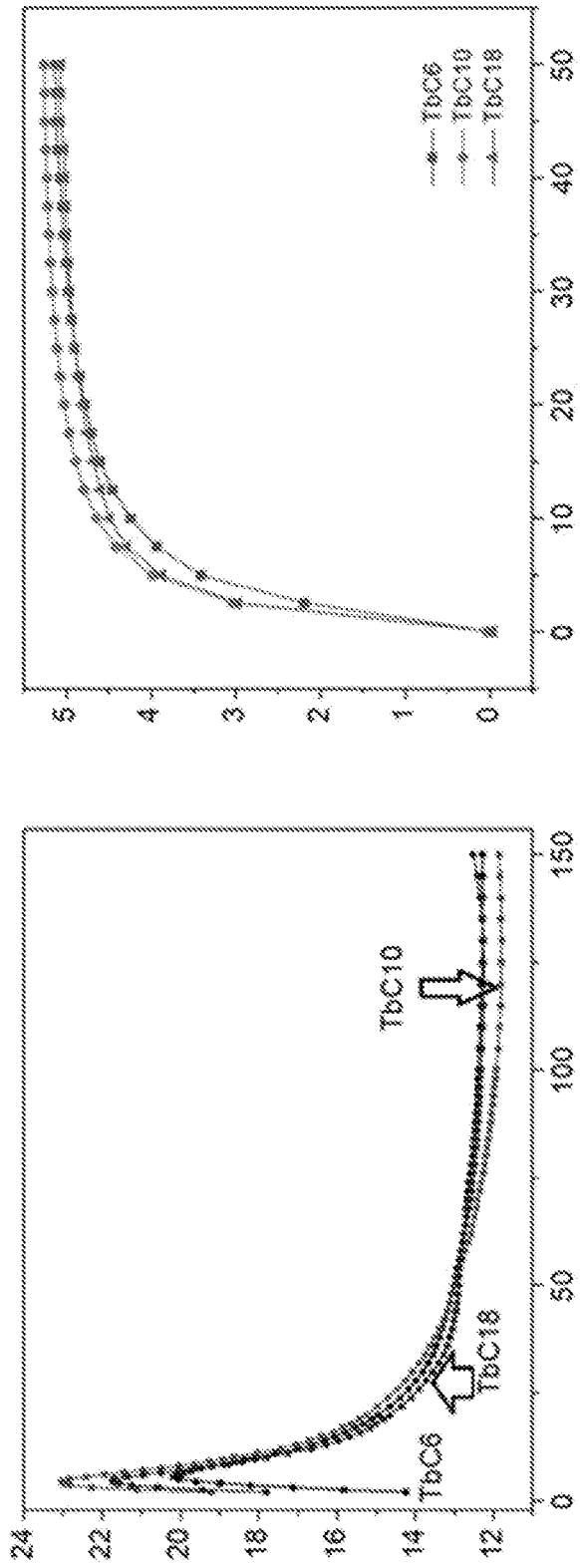
[Fig. 8]



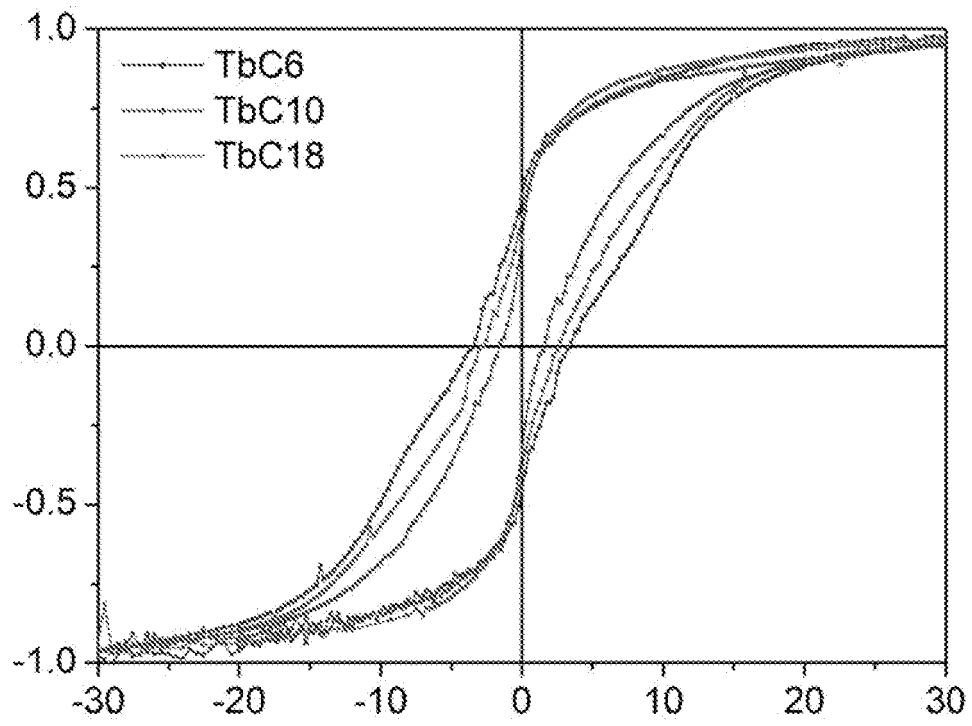
[Fig. 9]



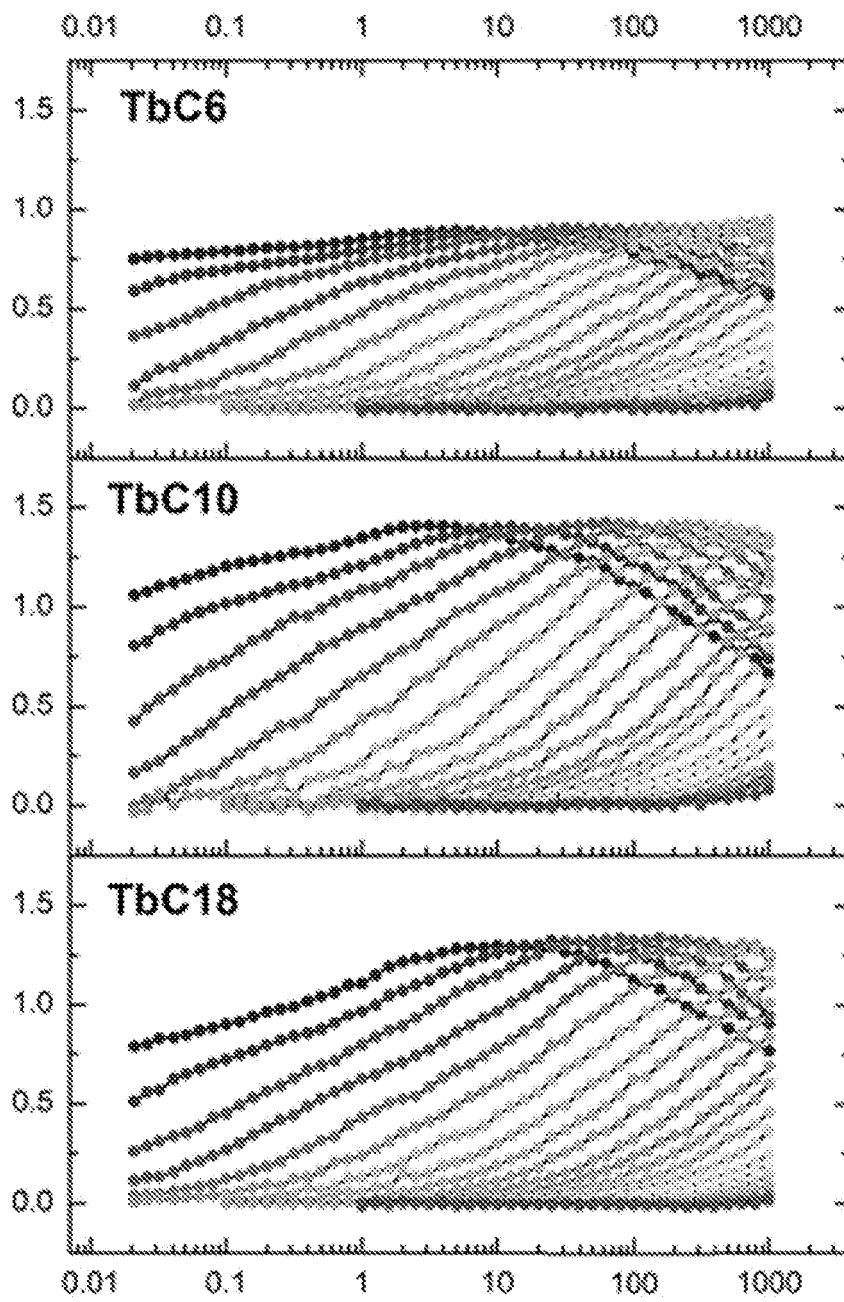
[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 900525  
FR 2109779**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
X, D	<p><b>HOUARD FELIX ET AL: "Chiral Supramolecular Nanotubes of Single-Chain Magnets", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 59, no. 2, 7 janvier 2020 (2020-01-07), pages 780-784, XP055903051, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201913019</b>  <b>Extrait de l'Internet:</b>  <b>URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full-xml/10.1002/anie.201913019&gt;</b>  <b>* le document en entier *</b></p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1, 3-14	<p><b>B82B1/00 B82Y10/00</b></p>	
T	<p><b>WANG Y ET AL: "Fabrication of carbon nanotubes/copper phthalocyanine composites with improved compatibility", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: B, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 117, no. 3, 25 mars 2005 (2005-03-25), pages 296-301, XP027792147, ISSN: 0921-5107</b>  <b>[extrait le 2005-03-25]</b></p> <p style="text-align: center;">-----</p>			<p><b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b></p>
T	<p><b>SUN H L ET AL: "Strategies towards single-chain magnets", COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 254, no. 9-10, 1 mai 2010 (2010-05-01), pages 1081-1100, XP026940283, ISSN: 0010-8545, DOI: 10.1016/J.CCR.2010.02.010</b>  <b>[extrait le 2010-02-16]</b></p> <p style="text-align: center;">-----</p>			<p><b>C08L B82Y</b></p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
<b>4 avril 2022</b>		<b>Stabel, Andreas</b>		
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : arrière-plan technologique                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>				